

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-078217
(43)Date of publication of application : 23.03.1999

(51)Int.Cl. B41M 5/00
D21H 27/00

(21)Application number : 09-248464 (71)Applicant : KONICA CORP
(22)Date of filing : 12.09.1997 (72)Inventor : KASAHARA KENZO

(54) INK JET RECORDING PAPER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide ink jet recording paper of high image quality high in ink absorbability and glossiness, capable of obtaining a sharp image, generating no undulation in a printing part and capable of being produced in low cost.

SOLUTION: Ink jet recording paper is obtained by providing a void layer having a dry film thickness of 5-20 μm and containing fine particles with an average particle size of 100 nm or less, a hydrophilic binder and a cationic polymer mordant on a water absorbable support with a thickness of 160 μm or more as an ink absorbing layer and the wt. ratio of the cationic mordant is 0.5 times or more that of the hydrophilic binder. This void layer pref. contains polyvinyl alcohol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-78217

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) IntCl.⁸

識別記号

F I

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B

D 2 1 H 27/00

D 2 1 H 5/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願平9-248464

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月12日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目 26 番 2 号

(72) 発明者 笠原 健三

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用紙

(57) 【要約】

【課題】 高いインク吸収性、光沢性、および鮮明な画像が得られ、印字部にうねりの発生がなく、低コストで製造可能であり、かつ高画質の記録用紙を提供する。

【解決手段】 厚さが160 μ m以上の吸水性支持体上に、乾燥膜厚が5~20 μ mであって、平均粒径が100 nm以下の微粒子、親水性バインダー及びカチオン性ポリマー媒染剤を含有する空隙層をインク吸収層として有し、該カチオン性媒染剤が親水性バインダーに対して重量比で0.5倍以上であることを特徴とするインクジェット記録用紙。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 厚さが160 μ m以上の吸水性支持体上に、乾燥膜厚が5～20 μ mであって平均粒径が100nm以下の微粒子、親水性バインダー及びカチオン性ポリマー媒染剤を含有する空隙層をインク吸収層として有し、該カチオン性媒染剤が親水性バインダーに対して重量比で0.5倍以上であることを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項2】 前記微粒子が30nm以下の平均粒径を有する1次微粒子の2次凝集粒子であることを特徴とする請求項1のインクジェット記録用紙。

【請求項3】 前記微粒子が、気相法により合成されたシリカであることを特徴とする請求項2記載のインクジェット記録用紙。

【請求項4】 前記空隙層がポリビニルアルコールを含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項5】 前記ポリビニルアルコールに対する前記微粒子の量が重量比で3～8であることを特徴とする請求項4に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項6】 前記空隙層が硬膜剤により硬膜されていることを特徴とする請求項4または5に記載のインクジェット記録用紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インクを用いて記録を行うインクジェット記録用紙に関し、特に低コストで製造可能であり、高画質で写真の風合いが得られるインクジェット記録用紙に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙などの記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易である等の利点を有している。この方式で従来から問題となっていたノズルの目詰まりとメンテナンスについては、インクおよび装置の両面から改良が進み、現在では各種プリンター、ファクシミリ、コンピューター端末等、さまざまな分野に急速に普及している。

【0003】その詳細は例えば、インクジェット記録技術の動向（中村孝一編、平成7年3月31日、日本科学情報株式会社発行）に記載されている。

【0004】このインクジェット記録方式で使用する記録用紙としては、印字ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が早く印字ドットが重なった場合に於いてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、印字ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、かつ周辺が滑らかでばやけないこと等が一般的には要求されている。

【0005】インクジェット記録用紙としては従来から

種々の記録用紙が用いられている。例えば、普通紙、紙支持体上に親水性バインダーと無機顔料から成る層を塗設した各種の塗工紙（アート紙、コート紙、キャストコート紙等）、更にはこれらの紙、透明または不透明の各種のプラスチックフィルム支持体あるいは紙の両面をプラスチック樹脂で被覆した各種の支持体上に記録層としてインク吸収性層を塗設した記録用紙が用いられている。

【0006】上記インク吸収性層としては、親水性バインダーを主体に構成されるいわゆる膨潤型のインク吸収性層と、空隙層を記録層中に持つ空隙型のインク吸収性に大きく分けられる。

【0007】膨潤型インク吸収性層の利点はインク溶媒（水及び高沸点有機溶媒）が完全に蒸発した後では非常に高い光沢性と高い最高濃度が得られる点にあるが、反面、インク吸収速度が後述する空隙型記録用紙に比べて遅く、高インク領域でビーディング等を起こしてザラツキの発生による画質が低下しやすい問題があり、更にインク溶媒、特に高沸点有機溶媒の蒸発が極めて遅いために印字後しばらくは親水性バインダー中に高沸点有機溶媒が残存して親水性バインダーが膨潤した湿潤状態に長期間置かれることに伴う問題がある。

【0008】具体的には印字後数時間、場合により数日間には印字表面を強く擦ったり紙などを重ねることができない状況にある。

【0009】一方、空隙型のインク吸収性層は、記録層中に空隙を有するために高いインク吸収性を示す。このため、膨潤型に比較して高インク領域における画像のビーディングが起こりにくく高濃度域において画質の劣化が少ない。

【0010】また、空隙型のインク吸収性層は空隙容量がインク量に対して十分あれば、空隙構造中に有機溶媒が残存していたとしても、少なくとも表面は印字直後に見かけ上乾いた状態になり、表面に触れたりプリント同士を重ね合わせることも一応可能となる。

【0011】この種のインク吸収性層としては、比較的透明性の高い層が形成される点から低屈折率（特に約1.6以下の屈折率が好ましい）でしかも粒径の小さな微粒子（特に200nm以下が好ましい）が好ましく用いられ、中でもかかる条件を満たすシリカ微粒子が空隙を効率良く形成し、しかも比較的高い光沢性が得られ、高い最高濃度の画像が得られることなどから特に好ましく用いられる。

【0012】そのような粒径の小さな無機微粒子をインクジェット記録用紙に使用する従来技術として、例えば、特開昭57-14091号、同60-219083号、同60-219084号、特開平2-274857号、同4-93284号、同5-51470、同7-179029号、同7-137431号、同8-25800号、同8-67064号および同8-118790号

等の各公報に記載されているコロイダルシリカ、特公平3-56552号、特開昭63-170074号、特開平2-113986号、同2-187383号、同7-276789号、同8-34160号、同8-132728号、及び同8-174992号の各公報に記載されている気相法により合成された微粒子シリカ、例えば特公平3-24906号、同3-24907号、同6-98844号、同7-2430号、同121609号、特開昭60-245588号、特開平2-43083号、同2-198889号、同2-263683号、同8-112964号、同8-197832号および同8-258397号等に記載されている多孔質アルミナまたはその水和物、例えば、特開昭57-120486号、同57-129778号、同58-55283号、同61-20792号、同63-57277号、特開平4-250091号、同3-251487号、同4-250091号、同4-260092号および同7-40648号等に記載された微粒子炭酸カルシウム等が挙げられる。

【0013】上記空隙型のインク吸収層を支持体上に有する記録用紙は、特に高い光沢性、高空隙率、高い最高濃度が得られる点で優れており、しかも比較的高い平面性の支持体を使用した場合に高い光沢面を持つ記録用紙が得られる。

【0014】特に、前記特開平8-174992号には表面光沢度が70%以上の不透明支持体上に平均1次粒子径10nm以下のシリカ粒子と水溶性樹脂を使用し、高い光沢度を得るインクジェット記録用紙が記載されている。

【0015】ところで、カラーインクジェット記録で得られる画質を写真に近づけようとする試みが近年数多く行われている。

【0016】その中でドットに関する画質向上の最大のポイントはドット1個1個が肉眼で識別できないようにすることであり、そのためにインクを小液滴化すること、あるいは特にハイライト部でドットの反射濃度を低くしドットの識別を困難にするため、低染料濃度のインクを併用すること等がポイントとなる。

【0017】このために打たれるインクの量は増加の傾向にあり、インクの吸収容量が不足し溢れることによる、画質や乾燥性の低下が見られるようになってきた。しかし、そのため空隙型のインク吸収性層を厚くすると、その皮膜の特性からクラックが発生しやすくなり、乾燥能力から塗布スピードを低下したりして、製造コストが増大する等の課題が発生した。

【0018】記録用紙として普通紙、上質紙、あるいはコート紙やキャストコート紙等を使うと支持体中にインクが浸透するため、インクの吸収容量としては満足するものもあるが、印字部分にインクの吸収・乾燥に起因するうねりが発生して印字品質が大きく低下したり、光沢

が低下したり、染料の支持体への浸透で最高濃度が出にくく鮮明な画像が得にくいという欠点があった。

【0019】本発明は、水性インクを用いて記録を行うインクジェット記録用紙に関し、特に低コストで製造可能であり、高画質で写真の風合いが得られるインクジェット記録用紙に関する。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の実態を鑑みてなされたものであり、支持体上に空隙層を記録層として有する記録用紙において、高いインク吸収性、光沢性、および鮮明な画像が得られ、印字部にうねりの発生がなく、低コストで製造可能であり、かつ高画質の記録用紙を提供することにある。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記構成により達成された。

【0022】(1)厚さが160 μ m以上の吸水性支持体上に、乾燥膜厚が5~20 μ mであって平均粒径が100nm以下の微粒子、親水性バインダー及びカチオン性ポリマー媒染剤を含有する空隙層をインク吸収層として有し、該カチオン性媒染剤が親水性バインダーに対して重量比で0.5倍以上であることを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0023】(2)前記微粒子が30nm以下の平均粒径を有する1次微粒子の2次凝集粒子であることを特徴とする(1)に記載のインクジェット記録用紙。

【0024】(3)前記微粒子が、気相法により合成されたシリカであることを特徴とする(2)に記載のインクジェット記録用紙。

【0025】(4)前記空隙層がポリビニルアルコールを含有することを特徴とする(1)~(3)に記載のインクジェット記録用紙。

【0026】(5)前記ポリビニルアルコールに対する前記微粒子の量が重量比で3~8であることを特徴とする(4)に記載のインクジェット記録用紙。

【0027】(6)前記空隙層が硬膜剤により硬膜されていることを特徴とする(4)または(5)に記載のインクジェット記録用紙。

【0028】以下本発明を詳細に説明する。

【0029】本発明でインクジェット記録用紙の吸水性支持体としては、所望の吸水性を有する物であればいかなるものでも使用できる。

【0030】例えば、一般の紙、合成紙、布、木材等からなるシートや板等を挙げることができるが、特に紙は基材自身の吸水性に優れかつコスト的にも優れるために最も好ましい。以下に紙支持体について説明する。

【0031】紙支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、CGP、RMP、TMP、CTMP、CMP、PGW等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ、等の木材パルプを主原料としたものが使用可能で

ある。また、必要に応じて合成パルプ、合成繊維、無機繊維等の各種繊維状物質も原料として適宜使用することが出来る。

【0032】紙支持体中には必要に応じて、サイズ剤、顔料、紙力増強剤、定着剤等、蛍光増白剤、湿潤紙力剤、カチオン化剤等の従来公知の各種添加剤を添加することができる。サイズ剤としては高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等が、顔料としては炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン等が、紙力増強剤としてはスターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等が、定着剤としては硫酸バンド、カチオン性高分子電解質等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0033】紙支持体は前記の木材パルプなどの繊維状物質と各種添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機等の各種抄紙機で製造することができる。また、必要に応じて抄紙段階または抄紙後にスターチ、ポリビニルアルコール等でサイズプレス処理をしたり、各種コート処理をしたり、カレンダー処理したりすることも出来る。

【0034】上記支持体の厚さは種々検討した結果、写真の風合いを出すためには $160\mu\text{m}$ 以上が必要で、好ましくは $180\mu\text{m}$ 以上である。 $160\mu\text{m}$ より薄いと印字部分がうねり状になりやすく印字品質が低下することがある。

【0035】インク吸収層の乾燥膜厚は一般に被膜の空隙率や要求される空隙量により決まるが、本発明のインクジェット記録用紙では $5\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下であることが必要である。 $5\mu\text{m}$ より小さいと、光沢性や最高濃度が低くなることがあり、 $20\mu\text{m}$ より大きくすると、空隙層の塗布後の乾燥時に皮膜が収縮する過程で、皮膜のクラックが発生しやすくなり、光沢性や平面性が劣化したり、また、乾燥膜厚を上げるためには塗布量を多くすることが必要で、乾燥負荷が大きくなり生産性が悪くなるという欠点がある。

【0036】本発明においては、支持体上に親水性バインダーと無機微粒子を含有する空隙層をインク吸収層として少なくとも1層有するものである。

【0037】上記無機微粒子としては、低屈折率で粒径の小さな無機微粒子が好ましく、例えば、シリカ、コロイダルシリカ、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、ベーマイト水酸化アルミニウムまたはその水和物等が上げられるが、好ましくはシリカである。

【0038】シリカ微粒子は製造法により気相法と湿式法に大別され、気相法微粒子シリカとしてはハロゲン化珪素の高温での気相法加水分解による方法、およびケイ砂とコークスを電気炉でアーク法により加熱還元気化しこれを空気酸化する方法が知られている。また、湿式法シリカとしては珪酸塩の酸分解により活性シリカを生成した後、適度に重合させて凝集・沈殿させて得られる。

【0039】本発明においてはシリカ微粉末の中でも、

特に気相法により合成された無水シリカを用いることにより、特に高い空隙率と強い皮膜強度が得られる点で好ましい。

【0040】上記無機微粒子の平均粒径は、光沢性、インク吸収性から、 100nm 以下であることが必要で、 30nm 以下であることが好ましい。

【0041】無機微粒子が気相法シリカである場合には1次粒子の平均粒径が $3\sim 30\text{nm}$ であり、特に $6\sim 20\text{nm}$ が最も好ましい。気相法シリカは塗布液中で2次凝集してより大きな粒子を形成することができるが、この場合、2次凝集粒子の平均粒径は $30\sim 100\text{nm}$ が好ましい。

【0042】上記において無機微粒子の平均粒径は、粒子そのものあるいは空隙層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、 100 個の任意の粒子の粒径を求めてその単純平均値(個数平均)として求められる。ここで個々の粒径はその投影面積に等しい円を仮定したときのその直径で表したものである。

【0043】本発明の記録用紙において、上記無機微粒子と組み合わせて用いられる親水性バインダーとしては、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、ポリアルキレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ゼラチン、ヒドロキシセルロース、カルボキシメチルセルロース、プルラン、カゼイン、デキストラン等を用いることができるが、インクが含有する高沸点有機溶媒や水に対する膨潤性や溶解性が低い親水性バインダーを使用するのが印字直後の皮膜強度の点から好ましい。

【0044】本発明では特にポリビニルアルコールまたはその誘導体が好ましく、中でも平均重合度が 1000 以上、最も好ましくは平均重合度が 2000 以上のポリビニルアルコールまたはその誘導体である。また、ケン化度は $70\sim 100\%$ が好ましく、特に $80\sim 100\%$ が最も好ましい。

【0045】上記親水性バインダーは2種以上併用することもできるが、この場合であってもポリビニルアルコールまたはその誘導体を少なくとも 50 重量%以上含有しているのが好ましい。

【0046】上記ポリビニルアルコール誘導体としては、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコールまたはノニオン変性ポリビニルアルコールが上げられる。

【0047】カチオン変性ポリビニルアルコールは、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0048】カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えばトリメチルー(2-アクリルアミド-2, 2-ジメチルエチル)アンモニウムクロライド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3, 3-ジメチルプロピル)アンモニウムクロライド、N-ビニルイ

ミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、ヒドロキシルエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチル(メタクリルアミドプロピル)アンモニウムクロライド、N-(1,1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド等が挙げられる。

【0049】カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1~10モル%、好ましくは0.2~5モル%である。

【0050】カチオン変性ポリビニルアルコールの重合度は通常500~4000、好ましくは1000~4000が好ましい。

【0051】また、酢酸ビニル基のケン化度は通常60~100モル%、好ましくは70~99モル%である。

【0052】アニオン変性ポリビニルアルコールは例えば、特開平1-206088号公報に記載されているようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号、および同63-307979号公報に記載されているような、ビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体、及び特開平7-285265号公報に記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

【0053】また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号公報に記載されているようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号公報に記載された疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。

【0054】本発明の記録用紙の空隙層の親水性バインダーに対する無機微粒子の比率は重量比で3倍以上であることが、高い空隙率と高い皮膜強度を得る上で好ましい。3倍未満である場合には、空隙率が低下して十分なインク吸収容量が得られにくくなり、また、インクジェット記録後に、親水性バインダー中に残存する高沸点有機溶媒により皮膜の強度が低下しやすい。特に好ましい無機微粒子の親水性バインダーに対する比率は6以上である。

【0055】一方、空隙層の塗布後の乾燥時に皮膜が収縮する過程で、皮膜の剛性が高すぎるために、支持体表

面の微少なうねりや凹凸により局部的に皮膜に微小なクラックが入ることがあり、本発明インクジェット記録用紙の親水性バインダーに対する無機微粒子の比率の上限は、概ね8以下であることが好ましい。

【0056】本発明の記録用紙の空隙層中には前記親水性バインダーと架橋し得る硬膜剤を添加するのが空隙層の造膜性の改良、皮膜の耐水性、および印字後の皮膜強度を改善する点で好ましい。そのような硬膜剤としてはエポキシ基、エチレンイミノ基、活性ビニル基等を含有する有機硬膜剤、クロムみょうばん、ほう酸、あるいはほう砂等の無機硬膜剤が挙げられる。

【0057】親水性バインダーがポリビニルアルコールである場合には特に、分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ系硬膜剤、ほう酸またはその塩、ほう砂が好ましい。ほう酸としてはオルトほう酸だけでなく、メタほう酸や次ほう酸等も使用出来る。

【0058】上記硬膜剤の添加量は上記親水性バインダー1g当たり1~200mg、好ましくは2~100mgである。

【0059】本発明の記録用紙の空隙層中にはカチオン性ポリマー媒染剤を添加するのが、画像の耐水性や耐滲み性を改良する点から必要である。また、インク吸収層以外に支持体もインク吸収が可能で、かつ、支持体の厚みの大きい本発明の場合、インク中の染料をインク吸収層に媒染するという点から見ても好ましい。

【0060】本発明に用いられるカチオン性ポリマー媒染剤としては第1級~第3級アミノ基および第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマー媒染剤を用いることができるが、経時での変色や耐光性の劣化が少ないこと、染料の媒染能が充分高いことなどから、第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマー媒染剤が好ましい。

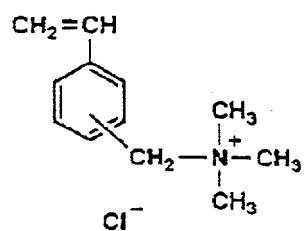
【0061】好ましいカチオン性ポリマー媒染剤は上記第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重合体やその他のモノマーとの共重合体または縮重合体として得られる。

【0062】以下に好ましく用いられる第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの具体例を表す。

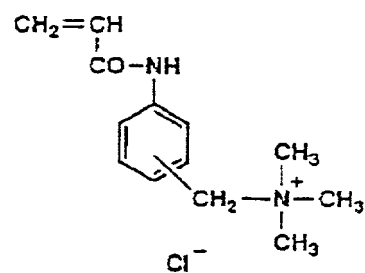
【0063】

【化1】

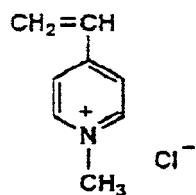
MA-1



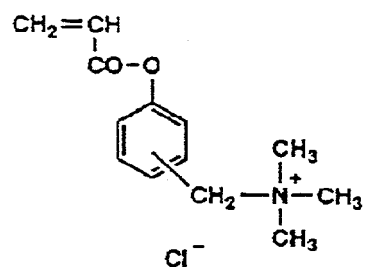
MA-2



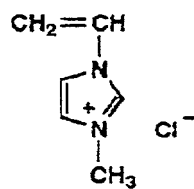
MA-3



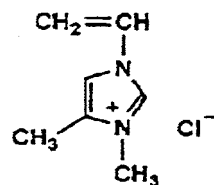
MA-4



MA-5



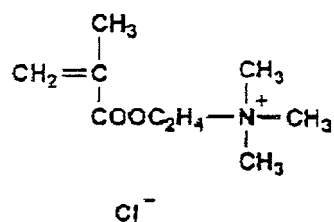
MA-6



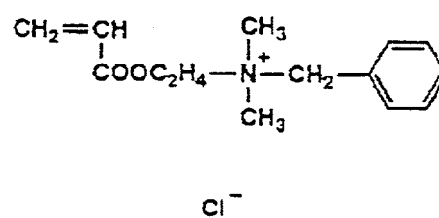
【0064】

【化2】

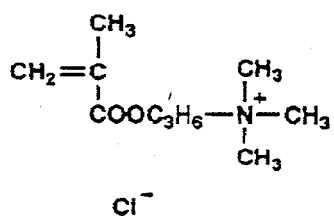
MA-7



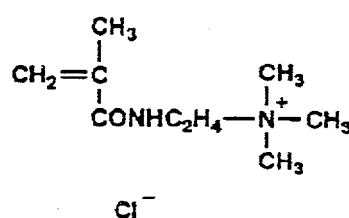
MA-8



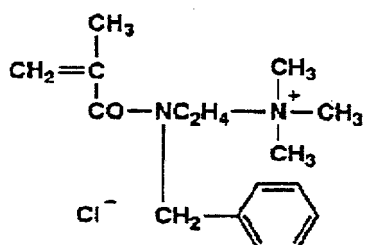
MA-9



MA-10



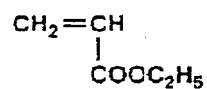
MA-11



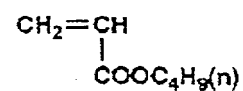
【0065】上記モノマーと共重合し得るモノマーの具体例を以下に示す。

【0066】
【化3】

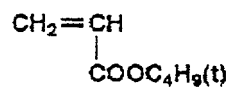
MB-1



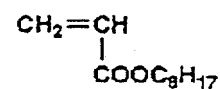
MB-2



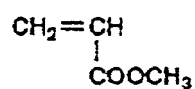
MB-3



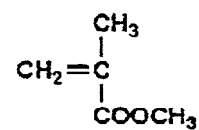
MB-4



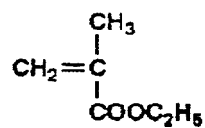
MB-5



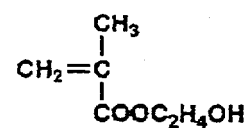
MB-6



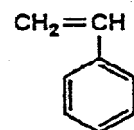
MB-7



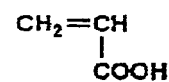
MB-8



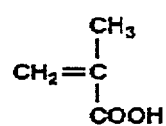
MB-9



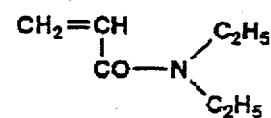
MB-10



MB-11



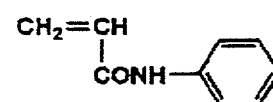
MB-12



MB-13



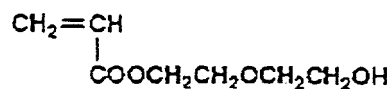
MB-14



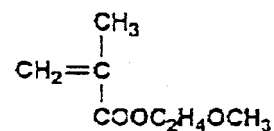
【0067】

【化4】

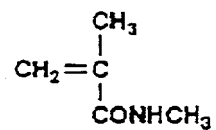
MB-15



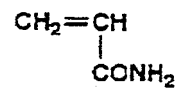
MB-16



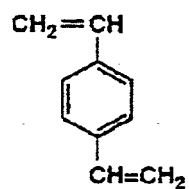
MB-17



MB-18



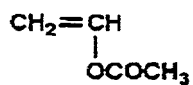
MB-19



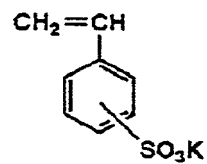
MB-20



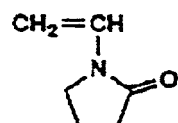
MB-21



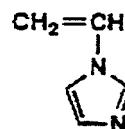
MB-22



MB-23



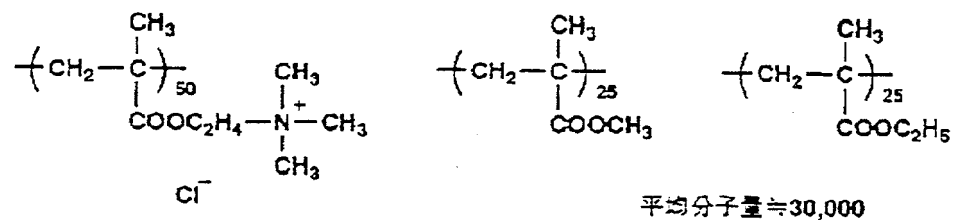
MB-24



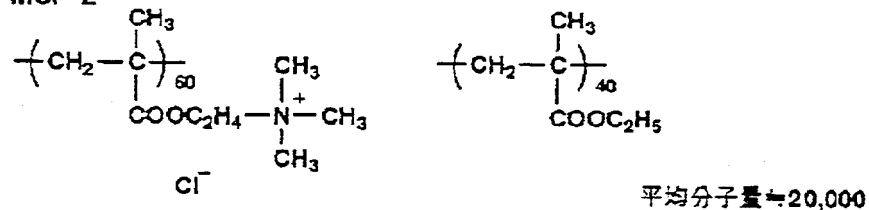
【0068】以下に好ましく用いられる第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマー媒染剤の具体例を示す。(数字はモノマーのモル百分率を示す)

【0069】
【化5】

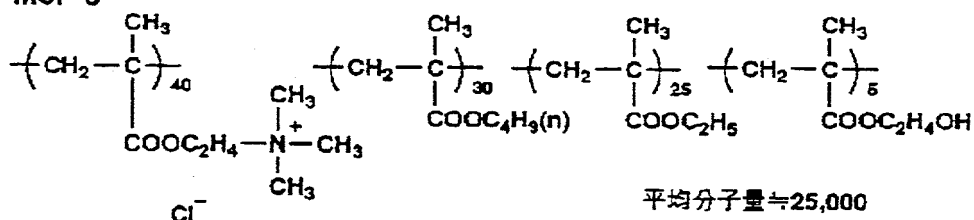
Mor-1



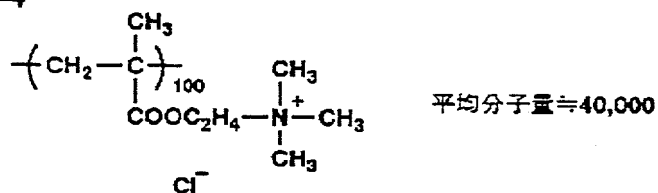
Mor-2



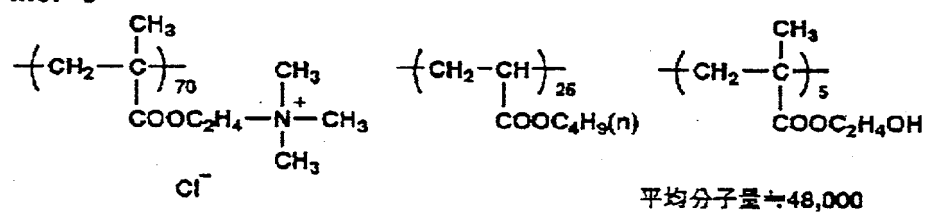
Mor-3



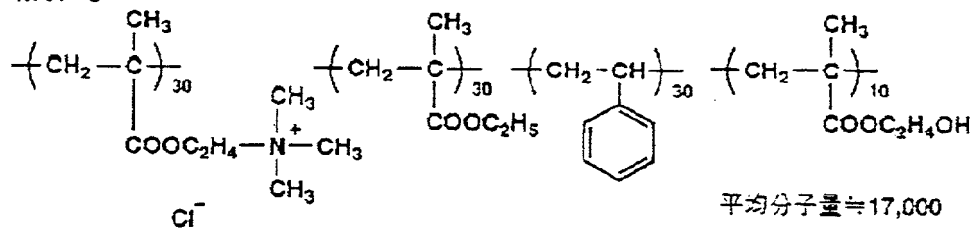
Mor-4



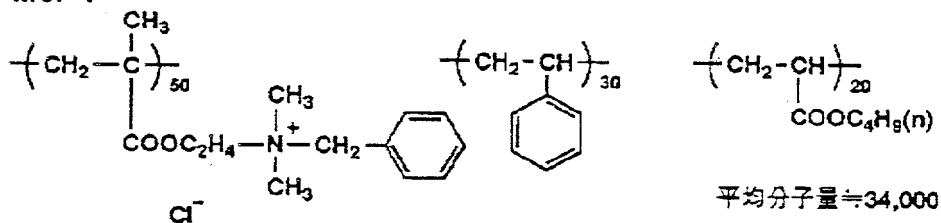
Mor-5



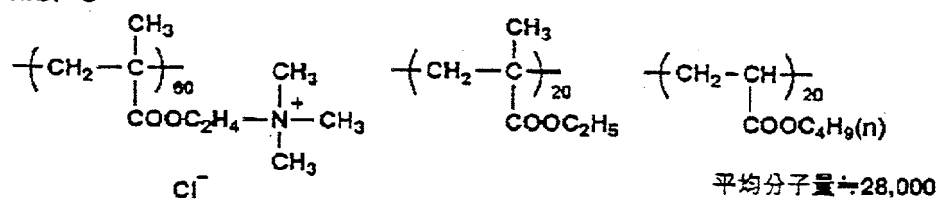
Mor-6



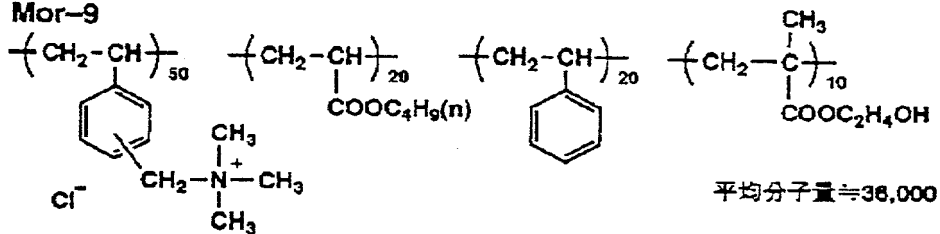
Mor-7



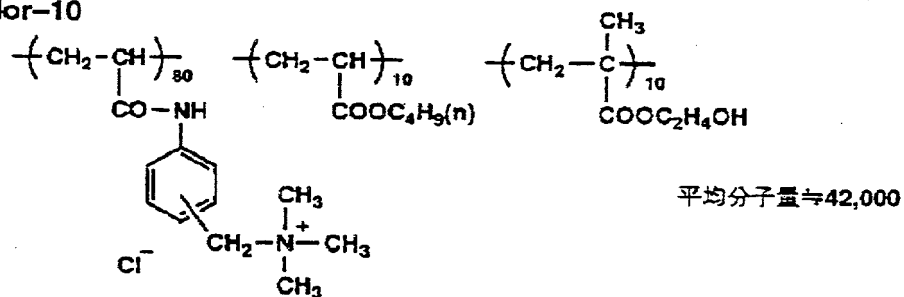
Mor-8



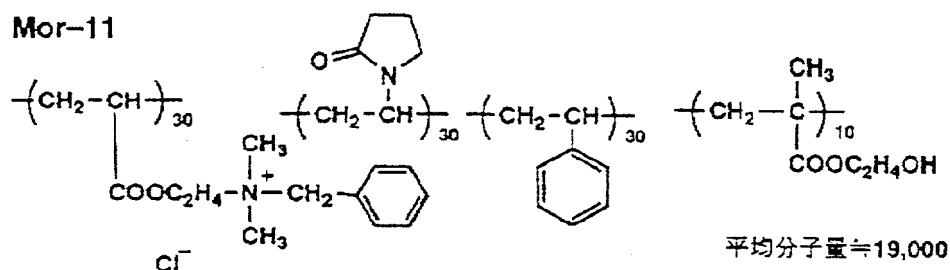
Mor-9



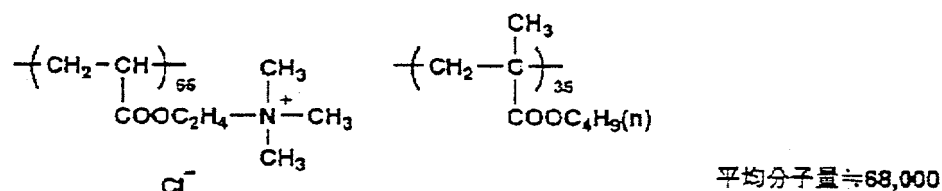
Mor-10



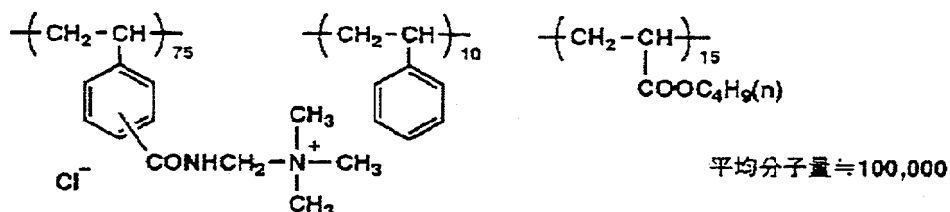
Mor-11



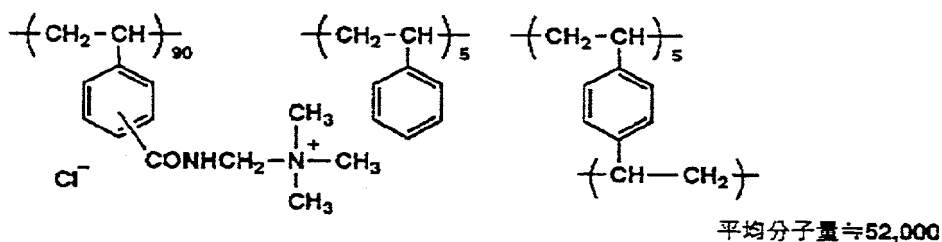
Mor-12



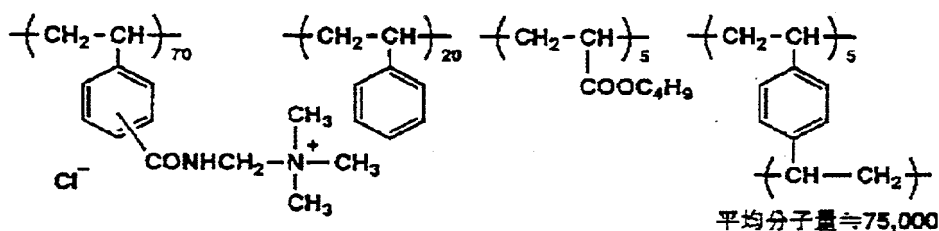
Mor-13



Mor-14



Mor-15



【0072】カチオン媒染剤は水溶性のポリマー媒染剤であることも、また、乳化重合で合成されたラテックス粒子であることもできるが、本発明の場合には水溶性のポリマー媒染剤が好ましい。

【0073】水溶性カチオン媒染剤の中でも、平均分子量が5万以下であるカチオン媒染剤が、無機微粒子と凝集が少ないためにカチオンサイトが効果的に耐水性や耐湿性の改良に寄与し、また、光沢性が劣化しにくい為好ましい。

【0074】好ましい平均分子量は3万以下である。平

均分子量の下限は特に制約はないが耐水性や耐湿性の観点より大凡2000以上である。

【0075】ここで平均分子量は数平均分子量のことであり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーから求めたポリスチレン換算値を言う。

【0076】本発明において上記媒染剤の使用量はインク吸収層中に使用する親水性バインダーに対し重量比で0.5倍以上である。0.5倍未満であるとき、インク吸収層から吸収性支持体へのインクのしみだしが生じた際に、染料を媒染する能力が不十分のため、支持体への

染料の拡散を招く。このため特に厚みの大きい支持体において好ましい最高濃度が得られなくなってしまう。

【0077】その上、耐水性の観点からも染料が分配されるカチオン性ポリマー媒染剤と親水性バインダーの比率が重要で、この比が0.5以上でなければ十分な耐水性が得られない。

【0078】更に、0.5倍未満の時は光沢が満足に得にくいという問題点もある。最も好ましいカチオン媒染剤／親水性バインダーの比は0.6～2.0である。

【0079】また、上記媒染剤の使用量の上限は特に規定されないが、空隙容量を確保し、また無用なカールを抑制する点から 3 g/m^2 以下が好ましい。

【0080】本発明のインクジェット記録用紙のインク受容性層側の任意の層中には、必要に応じて各種の添加剤を含有させることが出来る。

【0081】例えば、特開昭57-74193号公報、同57-87988号公報及び同62-261476号公報に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号公報、同57-87989号公報、同60-72785号公報、同61-146591号公報、特開平1-95091号公報及び同3-13376号公報等に記載されている退色防止剤、アニオン、カチオンまたはノニオンの各種界面活性剤、特開昭59-42993号公報、同59-52689号公報、同62-280069号公報、同61-242871号公報および特開平4-219266号公報等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、酢酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤、消泡剤、ジエチレングリコール等の潤滑剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤、マツト剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

【0082】本発明の記録用紙をインクジェット用記録用紙として使用する場合には、インク吸収層における空隙層の空隙容量として記録用紙 1 m^2 当たり $5\sim 15\text{ ml}$ になる範囲に調整されることが好ましい。

【0083】空隙容量とは、空隙層の乾燥膜厚から空隙層中のバインダーや各種の充填剤等の固形分の容量の総量を差し引いた値である。例えば、無機微粒子（比重2.0） 6 g/m^2 と親水性バインダー（比重1.0） 1 g/m^2 、カチオン性ポリマー媒染剤（比重1.0） 1 g/m^2 からなる空隙層が、乾燥膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ であるときその空隙容量は下式の様にして 5 ml/m^2 と求められる。

$$【0084】10 - (6 \div 2.0) - (1 \div 1.0) - (1 \div 1.0) = 5$$

本発明の記録用紙は、前記した空隙層を有する記録層を2層以上有していても良く、この場合、2層以上の空隙層の無機微粒子の親水性バインダーに対する比率はお互いに異なってもよい。

【0085】また、上記空隙層以外に、空隙を有さず、

インクに対して膨潤性の層を有していても良い。

【0086】このような膨潤層は空隙層の下層（支持体に近い側）あるいは空隙層の上層（支持体から離れた側）に設けても良く、更には空隙層が2層以上有る場合には空隙層の間に設けられても良い。かかる膨潤性層には通常親水性バインダーが用いられ、ここに用いられる親水性バインダーの例としては、前記空隙層に用いられる親水性バインダーが挙げられる。

【0087】本発明の記録用紙のインク吸収性層を有する側と支持体に対して反対側には、カール防止や印字直後に重ね合わせた際のくっつきやインク転写を更に向上させるために種々の種類のバック層を設けることが好ましい。

【0088】バック層の構成は支持体の種類や厚み、インク吸収性層の構成や厚みによっても変わるが一般には親水性バインダーや疎水性バインダーが用いられる。バック層の厚みは通常は $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。

【0089】また、バック層には他の記録用紙とのくっつき防止、筆記性改良、さらにはインクジェット記録装置内での搬送性改良のために表面を粗面化できる。この目的で好ましく用いられるのは粒径が $2\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の有機または無機の微粒子である。

【0090】以上の構成からなる本発明の記録用紙は例えば以下の方法によって得ることが出来る。まず、前記の空隙層形成用の材料を適当な溶媒、例えば水、アルコールあるいは各種有機溶媒に添加して塗布液を調製し、これを前記吸水性支持体に塗布し、乾燥させて空隙層とする。

【0091】上記空隙層を支持体上に塗布する方法は公知の方法から適宜選択して行うことが出来る。塗布方式としては、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法あるいは米国特許第2,681,294号公報記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

【0092】塗布後の乾燥はいったん冷却して塗布液の粘度を増大させるかゲル化させてから温風を吹き付けて乾燥させるのが好ましい。

【0093】塗布液温度は通常 $25\sim 60^\circ\text{C}$ であり、 $30\sim 50^\circ\text{C}$ が好ましい。冷却は塗布後の膜面温度が 20°C 以下、好ましく $5\sim 15^\circ\text{C}$ になるようにするのが好ましく、その後の乾燥は $20\sim 60^\circ\text{C}$ の風を吹き付けて乾燥するのが均一な膜面を得る点から好ましい。

【0094】塗布する湿潤膜厚は目的とする乾燥膜厚によって変わるが、概ね $50\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $70\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ 、塗布速度は乾燥能力に大きく依存するが概ね $20\sim 200\text{ m/分}$ である。乾燥時間は概ね $2\sim 10$ 分である。

【0095】本発明のインクジェット記録用紙におけるインク記録面側の塗布固形分の量は概ね $5\sim 40\text{ g/m}$

²が好ましく、 $10 \sim 30 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0096】次に本発明の記録用紙をインクジェット記録用紙として使用する場合の水性インクについて以下に説明する。

【0097】水性インクは、通常は水溶性染料及び液媒体、その他の添加剤から成る記録液体である。水溶性染料としてはインクジェットで公知の直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料が使用できるが直接染料、または酸性染料が好ましい。

【0098】水性インクの溶媒は水を主体としてなるが、インク液が乾燥した際に染料が析出してノズル先端やインク供給経路での目詰まりを防止するために、通常沸点が約 120°C 以上で室温で液状の高沸点有機溶媒が使用される。高沸点有機溶媒は水が蒸発した際に染料などの固形成分が析出して粗大析出物の発生を防止する作用を持つために水よりはるかに低い蒸気圧を有することが要求される一方、水に対して混和性が高い必要がある。

【0099】そのような目的で高沸点の有機溶媒が通常多く使用されるが、具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコール（平均分子量が約300以下）等のアルコール類が挙げられる。また、上記した以外にも、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等も使用できる。

【0100】これらの多くの高沸点有機溶媒の中でも、ジエチレングリコール、トリエタノールアミンやグリセリン等の多価アルコール類、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの多価アルコールの低級アルキルエーテル等は好ましいものである。

【0101】水性インクが含有するその他の添加剤としては、例えばpH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、及び防錆剤、等が挙げられる。

【0102】水性インク液は記録用紙に対する濡れ性を良好にするため及びインクジェットノズルからの吐出を安定化させる目的で、 25°C において、 $25 \sim 50 \text{ dyne/cm}$ 、好ましくは $28 \sim 40 \text{ dyne/cm}$ の範囲内の表面張力を有するのが好ましい。

【0103】また、水性インクの粘度は通常 25°C において $2 \sim 8 \text{ cp}$ 、好ましくは $2.5 \sim 5 \text{ cp}$ である。

【0104】水性インクのpHは通常 $4 \sim 10$ の範囲である。

【0105】インクノズルから吐出される最小インク液滴としては $1 \sim 30 \times 10^{-3} \text{ nl}$ の容量の場合、記録紙上で約 $20 \sim 60 \mu\text{m}$ の直径の最小ドット径が得られるので好ましい。このようなドット径で印字されたカラープリントは高画質画像を与える。好ましくは $2 \sim 20 \times 10^{-3} \text{ nl}$ の容積を有する液滴が最小液滴として吐出される場合である。

【0106】また、前記水性インクが、少なくともマゼンタおよびシアンについて、各々濃度が2倍以上異なる2種類のインクで記録する方式において、ハイライト部では低濃度のインクが使用されるためにドットの識別がしにくくなるが、本発明はかかる記録方式を採用した場合も適用できる。

【0107】インクジェット記録方法において、記録方法としては、従来公知の各種の方式を用いることができ、その詳細はたとえば、インクジェット記録技術の動向（中村孝一編、平成7年3月31日、日本科学情報株式会社発行）に記載されている。

【0108】以上、本発明の記録用紙をインクジェット用の記録用紙として説明してきたが、本発明の記録用紙は、インクジェット記録以外にも、感熱転写方式（熱溶融性のインクを含有する記録材料をインクシート支持体側から加熱して溶融させて記録させるいわゆる溶融型熱転写方式、および昇華型染料と高軟化性樹脂からなる記録材料溶融型熱転写方式と同様にして加熱して記録するいわゆる昇華型熱転写方式）用の記録用紙および電子写真方式等の記録用紙にも適用できる。

【0109】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0110】〈記録用紙-1（比較例）〉原料パルプとしては、フリーネス（C. S. F） 350 ml のLBK P100重量部を使用し、填料としてカオリン（土屋カオリン）を10重量部加え、更にサイズ剤として強化ロジンサイズ剤（コロバールCS、星光化学工業（株）製）0.15重量部、硫酸バンド1重量部を添加して抄紙機により抄紙して坪量 160 g/m^2 、膜厚 $180 \mu\text{m}$ の支持体-1を得た。

【0111】次に以下の塗布液-1を調整し、湿潤膜厚が $80 \mu\text{m}$ になるようにして塗布した。乾燥条件は皮膚温度が 15°C 以下になるように30秒以内に急速に冷却し 50°C の風で3分間乾燥させて記録用紙-1（比較例）とした。このようにして形成される空隙層の乾燥膜厚は $15 \mu\text{m}$ であった。

【0112】以下に塗布液-1の組成を記した（添加量は塗布液1L当たりの量で示す）。

【0113】

下記微粒子シリカ分散液 (1)	450 ml
下記カチオン性ポリマー (2)	4 g
エタノール	35 ml
n-プロパノール	10 ml
酢酸エチル	5 ml
ポリビニルアルコール (株式会社クラレ製PVA203)	0.1 g
ポリビニルアルコール (株式会社クラレ製PVA235)	1.2 g
ホウ酸	2.0 g
ホウ砂	1.0 g

微粒子シリカ分散液 (1) : 日本アエロジル株式会社製
アエロジル200 (平均1次粒径12 nm気相法シリ
カ) の80 gを純水400 ml中に添加し乳化分散機で
20分間分散した後全量を純水で450 mlに仕上げ

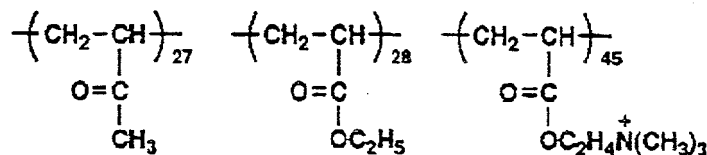
る。

【0114】

【化8】

カチオン性ポリマー(2)

平均分子量10000



Cl^-

【0115】〈記録用紙-2 (本発明)〉次に、記録用
紙-1において塗布液-1を塗布液-2に変更した以外
は全く同様にして記録用紙-2 (本発明)を得た。空隙

層の乾燥膜厚は15 μmであった。

【0116】

塗布液-2

前記微粒子シリカ分散液 (1)	450 ml
前記カチオン性ポリマー (2)	8 g
エタノール	35 ml
n-プロパノール	10 ml
酢酸エチル	5 ml
ポリビニルアルコール (株式会社クラレ製PVA203)	0.1 g
ポリビニルアルコール (株式会社クラレ製PVA235)	1.2 g
ホウ酸	2.0 g
ホウ砂	1.0 g

〈記録用紙-3 (比較例)〉記録用紙-1において、塗
布液-1を塗布液-3に変更した以外は全く同様にして
記録用紙-3 (比較例)を得た。空隙層の乾燥膜厚は1

7 μmであった。

【0117】

塗布液-3

前記微粒子シリカ分散液 (1)	450 ml
前記カチオン性ポリマー (2)	8 g
エタノール	35 ml
n-プロパノール	10 ml
酢酸エチル	5 ml
ポリビニルアルコール (株式会社クラレ製PVA203)	0.1 g
ポリビニルアルコール (株式会社クラレ製PVA235)	2.4 g
ホウ酸	2.0 g
ホウ砂	1.0 g

〈記録用紙-4 (本発明)〉記録用紙-1において、塗
布液-1を塗布液-4に変更した以外は全く同様にして

記録用紙-4 (本発明)を得た。空隙層の乾燥膜厚は1
7 μmであった。

【0118】

塗布液-4

前記微粒子シリカ分散液(1)	450ml
前記カチオン性ポリマー(2)	16g
エタノール	35ml
n-プロパノール	10ml
酢酸エチル	5ml
ポリビニルアルコール(株式会社クラレ製PVA203)	0.1g
ポリビニルアルコール(株式会社クラレ製PVA235)	24g
ホウ酸	2.0g
ホウ砂	1.0g

〈記録用紙-5(比較例)〉支持体-1と同様に抄造した坪量 $80\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $90\mu\text{m}$ の支持体-2を準備し、記録用紙-2の支持体-1を支持体-2に変更した以外は全く同様にして記録用紙-5(比較例)を得た。

【0119】〈記録用紙-6(比較例)〉記録用紙-2と全く同様にして湿潤膜厚を $120\mu\text{m}$ とし、記録用紙-6(比較例)を得た。空隙層の乾燥膜厚は $23\mu\text{m}$ であった。

【0120】〈記録用紙-7(比較例)〉記録用紙-2と全く同様にして湿潤膜厚を $20\mu\text{m}$ とし、記録用紙-7(比較例)を得た。空隙層の乾燥膜厚は $4\mu\text{m}$ であった。

【0121】〈記録用紙-8(比較例)〉塗布液-2に用いた微粒子シリカ分散液(1)を、下記微粒子シリカ分散液(2)に変更した以外は記録用紙-2と全く同様にして記録用紙-8(比較例)を得た。空隙層の乾燥膜厚は $15\mu\text{m}$ であった。

【0122】微粒子シリカ分散液(2):日本アエロジル株式会社製アエロジル200(平均1次粒径 12nm 気相法シリカ)の 80g を純水 400ml 中に添加し乳化分散機で3分間分散した後全量を純水で 450ml に仕上げる。

【0123】〈記録用紙-9(本発明)〉塗布液-2においてホウ酸とホウ砂を添加しない以外は記録用紙-2と全く同様にして記録用紙-9(本発明)を得た。空隙層の乾燥膜厚は $15\mu\text{m}$ であった。

【0124】測定

それぞれ記録用紙の断面を電子顕微鏡で観察し、得られた画像から画像解析ソフトによって2次粒子径を算出した。測定結果は表1に併記した。

【0125】評価

得られた記録用紙について以下の項目について評価した。

【0126】(1) 最高濃度

セイコーエプソン株式会社製インクジェットプリンターMJ-5000Cを用い、イエロー、マゼンタおよびシ

アンズのベタ印字を行い、反射濃度をそれぞれ青、緑、赤の単色光にて測定した。

【0127】(2) 耐水性

上記のベタ印字部を純水中に24時間浸漬し、水洗後乾燥したときの反射濃度をそれぞれ青、緑、赤の単色光にて測定した。

【0128】(3) 初期インク吸収性

J. TAPPI 紙パルプ試験方法 No. 51-87 紙及び板紙の液体吸収性試験方法(プリストー法)に記載された方法で、接触時間が0.5秒における液体転移量(ml/m^2)を測定した。用いたインクはC. I.

Acid Red 52の2%水溶液である。

【0129】(4) 光沢度

日本電色工業株式会社製変角光度計(VGS-101DP)で75度鏡面光沢を測定した。

【0130】(5) クラック

印字前の記録用紙表面を観察し、クラックの程度を下記基準で判定した。品質上問題にならないのはA及びBである。

【0131】A:クラックは全く見つからない。

【0132】B:微細なクラックが拡大鏡により観察できるが、肉眼で見る限り美観に問題ない。

【0133】C:クラックが肉眼で散見できる。

【0134】D:肉眼でわかるクラックが記録用紙全面に観察される。

【0135】(6) 印字後のうねり

うねりは印字後の記録用紙表面を肉眼により下記基準で判定した。品質上問題にならないのはA及びBである。

【0136】A:うねりは判らず、美観を損なわない。

【0137】B:うねりは小さく、美観を損なうことはない。

【0138】C:うねりは大きく、美観を損なう。

【0139】表1に評価結果を記す。

【0140】

【表1】

記録用紙	2次粒子径 (nm)	最高濃度			耐水性			初期インク 吸収性	光沢度	クラック	うねり
		Y	M	C	Y	M	C				
記録用紙-1 (比較例)	85	1.80	1.82	2.04	1.85	1.42	1.83	6.6	40	A	A
記録用紙-2 (本発明)	80	1.84	2.00	2.15	1.80	1.52	2.07	6.5	55	A	A
記録用紙-3 (比較例)	90	1.82	2.02	2.15	1.72	1.89	1.99	4.8	50	A	A
記録用紙-4 (本発明)	85	1.83	2.02	2.16	1.81	1.86	2.10	5.0	65	A	A
記録用紙-5 (比較例)	80	1.84	1.99	2.17	1.80	1.33	2.08	6.5	50	A	C
記録用紙-6 (比較例)	80	1.85	2.01	2.15	1.82	1.88	2.08	6.5	40	D	A
記録用紙-7 (比較例)	80	1.27	1.33	1.21	0.83	0.75	0.92	7.0	20	A	A
記録用紙-8 (比較例)	120	1.65	1.79	1.88	1.50	1.71	1.88	6.7	25	C	A
記録用紙-9 (本発明)	80	1.83	2.01	2.13	1.82	1.83	2.07	6.5	55	B	A

【0141】以上の結果から、写真調の美観を損なうことなく、インク吸収性と耐水性に優れるインクジェット記録用紙を提供することが可能となった。

【0142】

【発明の効果】高画質で写真の風合いが得られ、インク吸収性と耐水性に優れるインクジェット記録用紙を提供することが可能となった。